

## 혼합원자가 $Sr_{1+x}Er_{1-x}FeO_{4-y}$ 웨라이트계의 비화학양론과 물성연구

呂鐵鉉<sup>†</sup> · 柳光善 · 片茂實\* · 李成柱 · 崔重吉

연세대학교 이과대학 화학과

\*명지대학교 공과대학 화학공학과

(1990. 3. 5. 접수)

### A Study on Nonstoichiometry and Physical Properties of the Mixed Valency $Sr_{1+x}Er_{1-x}FeO_{4-y}$ Ferrite System

Chul Hyun Yo<sup>†</sup>, Kwang Sun Ryu, Mu Sil Pyun\*, Sung Joo Lee, and Joong-Gill Choi

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Myeongji University, Seoul 120-728, Korea

(Received March 5, 1990)

**요약.**  $K_2NiF_4$ 형 층상 구조를 갖는  $Sr_{1+x}Er_{1-x}FeO_{4-y}$ 계에서  $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$  및  $1.00$ 인 비화학양론적 화합물 고용체를  $1350^\circ\text{C}$  대기압에서 제조하였다. X-선 회절 분석결과로 모든 조성에서 고용체의 결정 구조는 준정방정계(pseudo-tetragonal system)였다. 비화학양론적 조성식은 Mohr염 분석으로 결정하였다.  $Fe^{4+}$  이온의 양은  $x$ 값이  $0.50$ 까지 증가함에 따라 증가하다가 다시 감소하였고 산소 비화학양론은 증가하였다. 또한 시료의  $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{4+}$ 의 혼합원자가 상태를  $298\text{ K}$ 에서 Mössbauer 분광분석으로 확인할 수 있었다. 전기전도도 측정 결과에 따르면 전기전도도는 반도체 영역인  $10^{-2} \sim 10^{-7}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$  범위에서 변화하였고, 활성화에너지는  $Fe^{4+}$ 의 몰비인  $\tau$ 값이 증가함에 따라 감소하였다. 전기전도성 메커니즘은  $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{4+}$ 의 혼합원자가 상태간의 전도성전자 건너뛰 모델로 설명할 수 있다.

**ABSTRACT.** Nonstoichiometric solid solutions of  $Sr_{1+x}Er_{1-x}FeO_{4-y}$  system ( $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$  and  $1.00$ ) with layered  $K_2NiF_4$  type structure were prepared at  $1350^\circ\text{C}$  under atmospheric pressure. By the analysis of X-ray diffraction, the crystallographic structures of the solid solution of all compositions were found to be pseudo-tetragonal system. Nonstoichiometric chemical formulas have been determined by Mohr salt analysis. It shows that the amount of  $Fe^{4+}$  increases with increasing  $x$  up to  $0.50$  and then decreases, and the value of oxygen nonstoichiometry increases with increasing  $x$  value. Mixed valency states of  $Fe^{3+}$  and  $Fe^{4+}$  in the sample were identified again by Mössbauer spectroscopic analysis at  $298\text{ K}$ . Electrical conductivity varied within the semiconductivity range of  $10^{-2} \sim 10^{-7}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ , activation energy for electrical conduction decreased with the increment of the mole ratio of  $Fe^{4+}$  or  $\tau$  value. The conduction mechanism could be explained by the hopping model of the conduction electrons between the valency states of  $Fe^{3+}$  and  $Fe^{4+}$ .

## 서론

일반적인 perovskite 산화물의 조성식은  $AO(AMO_3)_n$  혹은  $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$ 로 표시하는데  $n=\infty$ 인 경우 3차원적 구조를 갖는  $AMO_3$ 가 되고,  $n=1$ 인 경우 2차원적 구조의  $A_2MO_4$ 가 되며,  $n=2$ 일 때 두 개의 perovskite층과 한 개의 AO층이 번갈아 가며

나타나는 double perovskite block이 된다<sup>1,2</sup>.

여기서 3차원적 perovskite 산화물  $AMO_3$ 에 대응하는 2차원적 산화물  $A_2MO_4$ 는  $K_2NiF_4$ 형 구조를 갖고 있으며 전기적, 자기적 성질은 일반적으로 현저한 차이를 나타낸다<sup>3</sup>.  $K_2NiF_4$ 형 산화물의 구조는 처음에 Balz와 Plith<sup>4</sup>가 연구하였고, 그 후 Ruddle-

sden과 Popper<sup>5</sup>가 연구하였다. 최근에는 8면체 내에 전이금속을 넣은 물질이 많이 연구되고 있다<sup>6,7</sup>.

$K_2NiF_4$ 형 구조는  $NiF_6$  팔면체층 사이에 배위수가 9인 K 이온이 자리잡은 변형된 정방정계(distorted tetragonal system)의 연속적인 층 구조라고 보고되었다. 이 구조에서 층간의 이웃한 두  $Ni^{2+}$  이온간의 거리는 층 내에서의 거리보다 거의 두 배로 길기 때문에 팔면체 자리를 차지한 Ni 양이온의 전자 배치가 안정화 되고, 자기이온(magnetic ion)들의 층간 상호작용(inter planar interaction)이 비교적 약화된다. 따라서 2차원적 특성을 나타내기 때문에 2차원적  $K_2NiF_4$ 형 산화물이라고 한다.

$Fe^{3+}$ 를 포함하고 있는  $K_2NiF_4$ 형 산화물의 경우인  $SrLaFeO_4$ <sup>8</sup>와  $CaLaFeO_4$ <sup>9</sup>의 자기적 성질이 연구되었다. 또  $Sr_2FeO_{3+x}F_{1-x}$ 계의 연구에서 F가 팔면체 꼭지점의 상하 부분에 존재하며  $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{4+}$ 는 각각 그 공간 배열에 따라 두 가지 형태로 존재함을 보여주었다. 또한 팔면체 층간의 산화층인 Sr-O층은 결합과 자기적 성질에 작은 영향을 주는 것으로 보고되어 있다<sup>10</sup>. 이것의 Mössbauer 연구에서  $Fe^{3+}$ 가 증가하면  $Fe^{4+}$ 의 이성질체 이동이 감소하는 것으로 알려져 있다. 또한 고압 산소에서 제조한  $Sr_2FeO_{3.7}$ <sup>11</sup>의 Mössbauer 연구에서,  $Fe^{3+}$ 가 두 가지 상으로 존재함을 보여주었다. 높은 산소 압력과 600°C에서 제조한  $SrLnNiO_4$ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd)계의 연구에서<sup>6</sup> 온도의 변화에 대한 전기전도도 측정 결과 전기전도도 값이  $10^{-2} \sim 10^{-1}(\Omega^{-1}cm^{-1})$  범위에서 변화하였다. 이 때 활성화에너지는 약 0.01 eV로 발표되었다. 또 최근에 3차원적 perovskite 산화물간의 전기적, 자기적 성질의 차이를 규명하는 연구를 Rao<sup>12,13</sup> 등이 수행하였다. 다양한 전이금속에 따라 여러 조성에 대하여 수행한 연구는 일반적인 산화물계에서 perovskite층의 수가 증가할수록 3차원적 특성이 명확히 나타난다는 결론을 얻었다.

따라서 본 연구에서는 2차원적  $Sr_{1+x}Er_{1-x}FeO_{4-x}$ 계에 있어서, 조성인  $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$  및 1.00에 대하여 고용체(solid solution)를 합성하고 X-선 회절 분석으로 결정구조를 규명하였다. Mohr염 적정법에 의하여 시료에 존재하는  $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{4+}$ 의 양을 정량한 다음 각 조성에 대한 비화학양론적 조성식을 확정하였다. 또한  $x=0.00, 0.50$  및 1.00에 대한

Mössbauer spectrum을 얻어  $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{4+}$ 의 존재를 확인하였다. 그리고 상압에서 온도의 변화에 따른 전기전도도 측정으로 반도체 메커니즘을 규명하였다.

## 실 험

$Sr_{1-x}Er_{1-x}FeO_{4-x}$ 계의  $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$  및 1.00에 해당하는 조성의 고용체들을 제조하기 위하여 출발 물질(starting material)로  $SrCO_3$ ,  $Er_2O_3$  및  $Fe_2O_3$ 를 사용하였다. 각 고용체의 조성에 대응하는 적정량을 평량하고 유기용매인 에탄올을 첨가해 잘 섞고 갈아서 800°C에서 4시간 가열하여 수분과  $CO_2$ 를 제거한다. 이것을 다시 마노막자에서 잘 갈고 난 다음 대기압 1350°C의 고온에서 고체상 반응(solid-state reaction)을 24시간 진행시켜 흑색의 분말시료를 얻었다. 또한 이 분말시료 약 400 mg을 압축하여 펠렛 시료를 제조한다.

조성에 따른 시료를 X-선 회절 분석하여 고용체 형성 및 결정구조를 확인하였다. 파장이 1.5418 Å인  $CuK\alpha$ 선을 사용하여 15~70°의 2θ 범위에서, 0.04 deg/sec로 scan하면서 회절을 측정하였다. 이렇게 얻은 data에 대해 X-선 회절 이론을 적용하여 각각의 특성 피크(peak)에 밀리지수(Miller indices)를 정하고, 최소자승법을 적용해서 얻은 계산치인  $d_{(cal)}$ 와 X-선 조사 결과 얻은 측정치인  $d_{(obs)}$ 를 비교하여 밀리지수 표시(Miller indexation)가 정확함을 확인한 다음 그 시료의 결정형과 격자상수(lattice parameter) 및 격자부피 등을 확정하였다.

그리고 각 조성의 고용체내에 혼합원자가 상태로 존재하는  $Fe^{4+}$ 의 정량에 Mohr염 분석법을 사용하였다. 시료의  $Fe^{4+}$ 를 과량의 Mohr염( $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ )과 반응시키면,  $Fe^{4+}$ 은 Mohr염의  $Fe^{2+}$ 에 의해  $Fe^{3+}$ 로 환원되는데 이 때  $Fe^{4+}$ 과 반응하고 남은 Mohr염의  $Fe^{2+}$ 를  $K_2Cr_2O_7$  용액으로 역적정한다. 이렇게 구한  $Fe^{4+}$  이온의 몰비( $\tau$ )와 산소 비화학량( $y$ ) 간에  $y=(x-\tau)/2$ 의 관계식을 이용하여 고용체의 비화학양론적 조성식을 확정하였다.

Mössbauer 분광분석은 Rh에  $^{57}Co$ 을 확산시켜 붕괴되면서 발생하는 감마선을 이용하였고, 속도발생 장치(velocity transducer)로는 다중채널 분석기

(multichannel analyzer)를 이용하였다. 이 Mössbauer 분광분석의 이성질체 이동(isomer shift)으로부터 철이온의 원자가 상태를 분석하고<sup>14</sup>, 사중극자 분열(quadrupole splitting)과 초미세 자기장(hyperfine magnetic field)으로부터 자기적 성질과 배위구조를 규명하였다<sup>15</sup>.

또 각 조성에 대한 시료들의 전기적 성질을 규명하기 위해 전기전도도를 측정하였다. 전기전도도의 측정은 표준 사단자 직류법(standard four probe d.c. technique)을 사용하여  $-100^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ 의 온도 구간과 대기압에서 측정하였다<sup>16</sup>.

**결과 및 고찰**

각 조성에 대하여 X-선 회절 분석을 함으로써 합성된 시료들이 단일상임을 확인하였고,  $Sr_{1+x}Er_{1-x}FeO_{4-y}$ 계에서 전  $x$ 의 범위에 대한 격자상수와 격자부피를 Table 1에 수록하였다. 여기서 보듯이 전

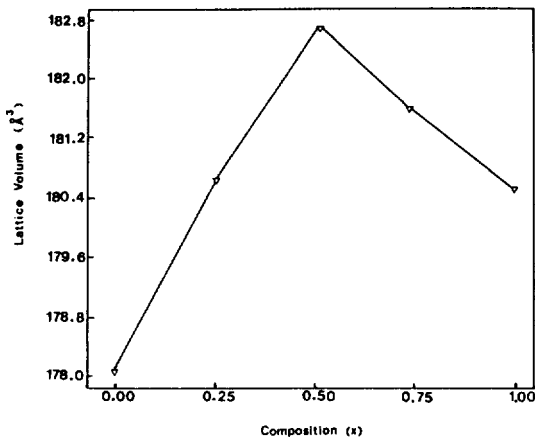


Fig. 1. Plot of lattice volume vs.  $x$ -value for the  $Sr_{1+x}Er_{1-x}FeO_{4-y}$  system.

$x$  범위에 걸쳐 그 구조가 준정방정계(pseudo-tetragonal system)임을 알 수 있다. 여기서 격자부피가 증가한다는 것은  $Sr^{2+}$  (158 pm CN=12)와  $Er^{3+}$  (약 130 pm CN=12)간의 이온반경 차이가 격자부피에 직접적인 영향을 줄 수 있고  $Fe^{4+}$  생성은 격자부피를 감소시키는 경향이 있으나 큰 영향을 주지 못한다. 그리고 Jahn-Teller 효과로 정방정계의  $c$ 축을 따라 철이온을 중심으로 산소 팔면체의 팽창이 여기에 기여한다. 또한,  $x=0.50$ 에서부터 격자부피가 감소하는 것은 산소공위로 내부응력이 회토류 산화물층 외에도 작용할 수 있을 정도로 산소 비화학량이 크기 때문이라고 설명할 수 있다.

Mohr염 분석으로부터 구한 각 조성에 대한  $Fe^{4+}$ 의 양( $\tau$ )과, 산소 비화학량( $y$ ) 그리고 확정된 비화학양론적 조성식을 Table 2에 나타내었다. 또한 Fig. 2에서는 각 조성에 대한  $Fe^{4+}$  함량의 변화를 나타내었고, Fig. 3에서는 각 조성에 대한 산소 비화학량( $y$ )의 변화를 나타내었다.  $x$ 값이 증가함에 따라  $Fe^{4+}$ 의 양이 증가하다가  $x=0.50$ 에서 최대값을 갖고 그 이상의  $x$ 값에서는 감소한다. 이것은 일반적으로 회토류금속 이온이 알칼리토금속 이온으로 치환될 경우, 고용체의 전기 중성화 조건을 만족시키기 위하여  $Fe^{3+}$ 이  $Fe^{4+}$ 로 산화되거나 산소공위가 생성되어야

Table 2.  $\tau$ -values,  $y$ -values, and nonstoichiometric chemical formulas for the  $Sr_{1+x}Er_{1-x}FeO_{4-y}$  system

$x$	$\tau$	$y$	Nonstoichiometric chemical formula
0.00	0.03	-0.02	$SrErFe_{0.97}^{3+}Fe_{0.03}^{4+}O_{4.02}$
0.25	0.06	0.10	$Sr_{1.25}Er_{0.75}Fe_{0.94}^{3+}Fe_{0.06}^{4+}O_{3.90}$
0.50	0.11	0.20	$Sr_{1.50}Er_{0.50}Fe_{0.89}^{3+}Fe_{0.11}^{4+}O_{3.80}$
0.75	0.04	0.36	$Sr_{1.75}Er_{0.25}Fe_{0.96}^{3+}Fe_{0.04}^{4+}O_{3.64}$
1.00	0.02	0.49	$Sr_2Fe_{0.98}^{3+}Fe_{0.02}^{4+}O_{3.51}$

Table 1. Lattice parameters, lattice volumes and crystal phases of the  $Sr_{1+x}Er_{1-x}FeO_{4-y}$  system

$x$ value	Lattice parameter			Lattice volume	Phase
	a	b	c		
0.00	3.892	3.724	12.288	178.0	pseudo-tetragonal
0.25	3.920	3.787	12.167	180.6	∕
0.50	3.877	3.883	12.136	182.7	∕
0.75	3.871	3.875	12.106	181.6	∕
1.00	3.862	3.867	12.092	180.6	∕

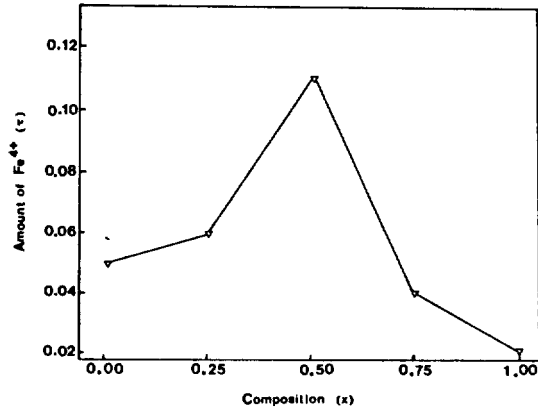


Fig. 2. Plot of  $\tau$ -value vs.  $x$ -value for the  $\text{Sr}_{1+x}\text{Er}_{1-x}\text{FeO}_{4-y}$  system.

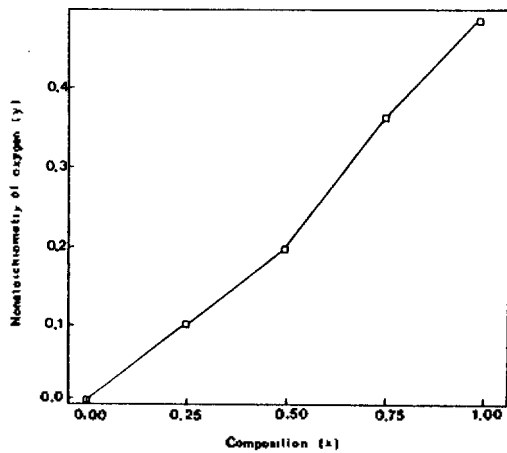


Fig. 3. Plot of  $y$ -value vs.  $x$ -value for the  $\text{Sr}_{1+x}\text{Er}_{1-x}\text{FeO}_{4-y}$  system.

만 한다.  $x=0.00$ 에서 0.50 조성까지는  $\text{Fe}^{4+}$ 와 산소공위의 생성이 고용체가 전기적 중성상태로 유지되는데 기여하는 반면,  $x=0.50$  조성부터  $x$ 값이 증가할수록 산소공위의 생성이 유리해진다는 것을 알 수 있다. Fig. 3에서 보듯이  $x$ 값이 증가함에 따라 산소공위는 계속해서 증가함을 나타내고 있다. 이것으로부터 Fig. 1에서 앞 구간에서는 상대적으로 이온 반경이 큰  $\text{Sr}^{2+}$ 의 효과에 의해 격자부피가 증가하는 반면 뒷 구간에서는 산소공위의 생성이 치환 효과보다 크기때문에 격자부피의 감소가 일어난 것이다.

$\text{Fe}^{4+}$ 이 최대인  $x=0.50$ 과 양극단인 0.00과 1.00에 대한 Mössbauer 분광도는 Fig. 4에 나타내었다.  $x=$

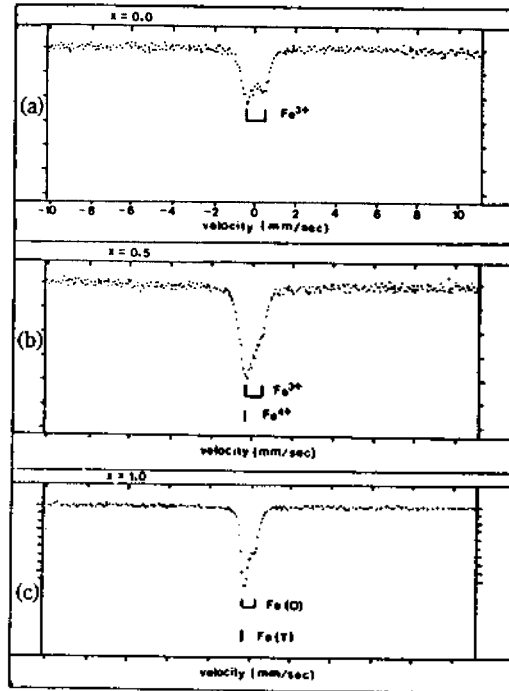


Fig. 4. Mössbauer spectra for the  $\text{Sr}_{1+x}\text{Er}_{1-x}\text{FeO}_{4-y}$  system ( $x=0.00, 0.50, 1.00$ ).

0.00일 때는 Mohr염 분석에서  $\text{Fe}^{4+}$ 의 양이 0.03이므로 거의  $\text{Fe}^{4+}$ 가 존재하지 않는다. Fig. 4(a)의 피크는  $\text{Fe}^{3+}$ 만의 사중극자 분열이 일어나서 두 개로 분열된 것이다. 이것은 사중극자 분열값으로부터 알 수 있으며, 사중극자 분열이 존재한다는 것으로 원자핵에 작용하는 전기장 기울기의 대칭성이 없다는 것을 알 수 있다.  $x=0.50$ 일 때는  $\text{Fe}^{4+}$ 의 양이 최대값인 0.11이므로  $\text{Fe}^{4+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$ 가 공존한다. 그러므로  $\text{Fe}^{3+}$ 에 따른 사중극자 분열로 2개의 피크가 나타나게 되고, Fig. 4(b) 왼쪽 피크는  $\text{Fe}^{4+}$ 의 단일 피크가 겹쳐 크게 나타난 것이다. 이 때의 사중극자 분열값은  $x=0.00$ 과 비슷하다.  $x=1.00$ 인 조성에서는 위의 경우와는 달리 사중극자 분열값이 작다. 이것은 Mohr염 분석의 결과에서  $\text{Fe}^{4+}$ 의 양이 거의 0이며, 산소 비화합량이 가장 크므로  $\text{Fe}^{3+}$ 가 팔면체자리(octahedral site)와 사면체자리(tetrahedral site)를 차지하는 것에 의해 나타난다고 보여진다<sup>17</sup>. 이 때도 마찬가지로  $\text{Fe}^{3+}$ 가 팔면체자리에 의한 두 개의 피크에 왼쪽 사면체자리의  $\text{Fe}^{3+}$ 에 의한 단일 피크가 겹쳐 왼쪽 피크가 크게 나왔다. 그리고 각 조성에

Table 3. Mössbauer parameters for compositions of the  $Sr_{1-x}Er_xFeO_{4-y}$  system ( $x=0.00, 0.50, 1.00$ )

Composition(x)	Fe type	$\delta$ (mm/sec)	$\Delta E_Q$ (mm/sec)
0.00	Fe <sup>3+</sup>	0.07	0.69
0.50	Fe <sup>3+</sup>	0.17	0.62
	Fe <sup>4+</sup>	-0.14	-
1.00	Fe(O)	0.07	0.48
	Fe(T)	-0.21	-

$\delta$  : isomer shift,  $\Delta E_Q$  : quadrupole splitting.

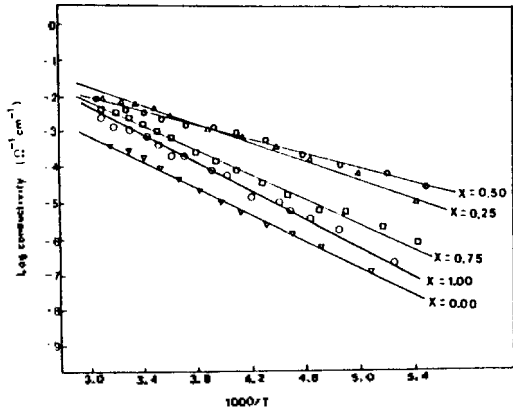


Fig. 5. Plot of log conductivity vs.  $1000/T$  for the  $Sr_{1-x}Er_xFeO_{4-y}$  system.

대한 이성질체 이동(isomer shift) 값은 Table 3에 수록하였다. 또한, 모든 조성에 넓은 단일 피크 형태를 가지는 것으로 보아 모든 조성에서 Néel 온도가 상온보다 낮음을 알 수 있다<sup>15</sup>.

각 조성에 대한 전기전도도는 독립적으로 동시에 측정된 전류의 세기  $I$ 와 전압  $V$ 를 Laplume<sup>18</sup>식에 대입하여 계산하였다. 온도변화에 따른 전기전도도를 Log conductivity vs.  $1000/T$ 로 Fig. 5에 도시하였다. 모든 조성의 시료들은 측정 온도 구간에서 반도체성을 보이고 있으며, 이 직선들의 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다. 이 값들은 Fe<sup>4+</sup>의 양과 비교하여 Table 4에 수록하였다. 또한 Fe<sup>4+</sup>의 몰비에 대한 활성화에너지의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보듯이  $\tau$ 값의 증가에 따라 활성화에너지는 감소하는 경향을 보인다. 활성화에너지는 주로 본성 금지된 띠 갭 에너지(intrinsic forbidden band gap energy), 건너뛰 에너지(hopping energy) 및 이동에너지(migration energy) 등으로

Table 4. Activation energies of the electrical conductivities for the  $Sr_{1-x}Er_xFeO_{4-y}$  system

Composition(x)	$\tau(Fe^{4+})$	Activation energies(eV)
0.00	0.03	0.35
0.25	0.06	0.25
0.50	0.11	0.24
0.75	0.04	0.32
1.00	0.02	0.38

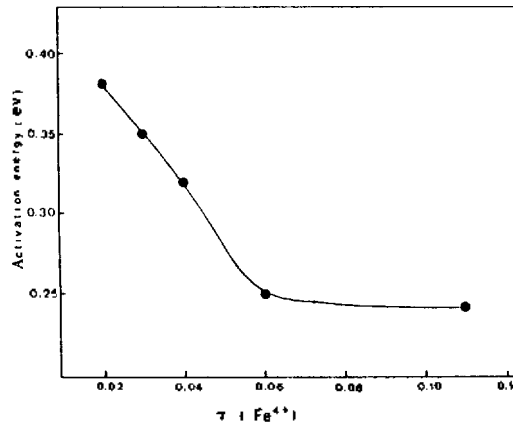


Fig. 6. Plot of activation energy vs.  $\tau(Fe^{4+})$  for the  $Sr_{1-x}Er_xFeO_{4-y}$  system.

볼 수 있다.  $\tau$ 값의 증가에 따라 Fe<sup>4+</sup>는 acceptor level로 작용하여 band gap이 작아져 hopping energy는 generation energy보다 대단히 작아지게 된다. Fe<sup>4+</sup>이온 농도가 증가하면 hopping이 원활하게 되며 carrier수에 따라 hopping energy가 증가하는 것이 아니라 더욱 인접하게 되어 hopping energy는 감소하고 이동에너지도 감소하여 활성화에너지는 감소한다. 이와 같이 전도성 메커니즘은 Fe<sup>3+</sup>와 Fe<sup>4+</sup>의 혼합원자가 상태간의 전도성 전자 건너뛰 모델(hopping model)로 설명할 수 있다.

이 연구는 1988~1990년도 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과입니다. 한국과학재단에 깊은 감사를 드립니다.

### 인 용 문 헌

- J. C. Joubert, D. Samaras, A. Collomb, G. Le Flem, and A. Daoudi, *Mat. Res. Bull.*, **6**, 341(1971).

2. D. Samaras and A. Collomb, *J. Solid State Chem.*, **7**, 337(1973).
3. P. Ganguly, and C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.*, **53**, 193(1948).
4. D. Balz and K. Plieth, *Z. Elektrochem.*, **59**, 545 (1955)
5. S. N. Ruddlesden and P. Popper, *Acta Cryst.*, **10**, 538(1957).
6. G. Demazeau, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **18**, 159(1976).
7. R. Berjoan, J. P. Coutures, G. Le Flem, and M. Saux, *J. Solid State Chem.*, **42**, 75(1982).
8. J. L. Soubeyroux, P. Courbin, D. Fruchart, and G. Le Flem, *J. Solid State Chem.*, **31**, 313(1980).
9. N. T. Dinh, M. Vlasse, M. Perrin, and G. Le Flem, *J. Solid State Chem.*, **32**, 1(1980).
10. F. Menil, N. Kinomura, L. Fournes, J. Portier, and P. Hagenmuller, *Phys. Status Solide*, **64**, 261 (1981).
11. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney, and D. N. E. Buchanan, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2466(1966).
12. R. A. Mohan Ram, P. Ganguly, and C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.*, **70**, 82(1987).
13. C. N. R. Rao, P. Ganguly, K. K. Singh, and R. A. Mohan Ram, *J. Solid State Chem.*, **72**, 14(1988).
14. U. Shimony, and J. M. Knudsen, *Phys. Rev.*, **144**, 361(1966).
15. L. M. Levinson, and S. Shtrikman, *Phys. Rev.*, **177**, 864(1969).
16. C. H. Yo, E. S. Lee, W. B. Pyun, and M. S. Pyon, *J. Kor. Chem. Soc.*, **32**, 3(1988).
17. J. C. Grenier, F. Menil, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **13**, 329(1978).
18. J. Laplume, *L'onde Electrique*, **335**, 113(1955).